

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58-49636

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和58年(1983) 3月23日
C 03 C 3/04		6674-4G	
B 41 M 7/00		7174-2H	発明の数 1
C 03 C 3/24		6674-4G	審査請求 未請求
	1 0 1	8017-4G	
C 08 F 2/48		7102-4 J	
C 08 K 3/22	C A J	7342-4 J	
C 09 D 5/00	1 0 2	6516-4 J	
C 09 J 3/00		7102-4 J	
G 02 B 5/22		7370-2H	
// B 05 D 3/06		7048-4F	

(全 5 頁)

⑭ 紫外線カットフィルター

⑯ 特 願 昭56-149027

⑰ 出 願 昭56(1981) 9月21日

⑱ 発 明 者 伊藤武

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

⑳ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線カットフィルター

2. 特許請求の範囲

(1) いずれも重量%で SiO₂ 65~73%, Na₂O 10~20%, CaO 5~15%, Fe₂O₃ 0.05~2.0%, MgO 0.5%以下、Al₂O₃ 0.5%以下、SO₂ 0.5%以下及び不可避的不純物よりなるガラス組成を有する紫外線カットフィルター。

(2) 特許請求の範囲第1項において、該フィルターがカリウム溶融塩と接触させることにより該表面に圧縮応力層を形成させた強化されたフィルターであることを特徴とする紫外線カットフィルター。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線硬化型塗料、接着剤を重合硬化する紫外線硬化システムに組込まれ使用される紫

外線カットフィルターに関するものである。

近年、紫外線硬化システムによる紫外線硬化塗料、接着剤による塗装、印刷、部品組立分野での自動化、合理化は著しい発展をとげている。

一般に硬化システムとして用いる紫外線照射ランプとしては高圧水銀灯が、その紫外線発生効率のよさと安定したランプ性能、また最近の高出力ランプの量産実用化などにより広く紫外線硬化システムのランプとして用いられている。一方、高圧水銀灯は第1図に示すように365nmの波長を最も効率よく放出することから、被照射物である紫外線硬化塗料、インキ、接着剤等の重合開始剤は、この365nmの波長によりラジカルを発生して光重合硬化する組成のものが全んどである。

ところが、一方で高圧水銀灯では第1図に示すように紫外域の短波長域、例えば250nm~350nm付近の紫外線も発生量が多く、この紫外域の紫外線は短波長であることから、そのエネルギーが大きく、一部の被照射物に対して悪影響を及ぼすものである。例えば、人工合成による単

(1)

(2)

結晶ホワイトサファイアなどは、合成時に P P m オーダーで含有する T i が、合成時の格子欠陥と相乗効果を持って、上記 250nm ~ 350nm の紫外線を照射するとソラリゼーション現象を生じて茶褐色に変色してしまう現象がある。これは例えば腕時計用カバーガラスとして用いられている合成ホワイトサファイアを腕時計側に固定する際に紫外線硬化型接着剤を使用する上で大きなネックとなっていた。また印刷、塗装関係においても、白色を現出するために用いられる T i O₂ が上記と同様の理由により、前記の短波長の紫外線照射により黄変してしまうという問題があった。これら 250 ~ 350nm の紫外線によって生じる上記のような諸問題を解決するために、一部で紫外線カットフィルターの使用が検討されたが、一般に紫外線カットフィルターとして従来用いられていたフィルター組成としては次のものがある。

S i O₂ 80.93%、 A l₂O₃ 2.3%、
F e₂O₃ 0.03%、 B₂O₃ 12.7%、 N a₂O
4.0%、 K₂O 0.04%

(3)

250 ~ 350nm の短波長紫外線を確実にカットするとともに、印刷インキ、塗料、接着剤の硬化反応を開始させる 365nm の高圧水銀灯特有の有効波長紫外線のカット量を著して減少して、フィルター取付けによる能力ダウンを防止した他、さらにイオン交換強化処理を施せる組成にすることにより、格段の耐熱性向上、及びフィルターの薄型化とシステムへの組込み性を著しく改善したものである。

次に、本発明によるところの紫外線カットフィルターの組成と限定理由を述べる。

S i O₂ はガラスを形成する基礎的物質であり、網目構造形成物として必要である。本発明によるところの強度向上策として行なうイオン交換強化において、イオン交換によって生じた歪が緩和せずに圧縮応力として維持されるためにはガラスの網目構造が補固であることが必要である。S i O₂ が 65% より少なくなると網目構造は弱くなり、イオン交換強化により生じた圧縮応力が緩和され十分な強度が得られなくなる。また S i O₂ が

(5)

ところが、このフィルターの場合、250 ~

350nm の紫外線をカットするという目的に対しては第1図Bで示すような吸収特性であることから目的を達したといえるが、近年の紫外線硬化システムのスピードアップに伴うランプの高出力化とランプの下に組込まれるフィルターとしてはかなりの熱分布の偏りが大きく、そのままでは熱応力割れを起こすという欠点があった。また、このフィルター組成では化学的なイオン交換強化ができないことから、風冷強化が実施されるが、風冷強化の強化メカニズムからフィルター厚は 5mm 以上ないと十分な強度が得られず、また風冷強化後の変形も大きく硬化システムに組込む上でスペース上ネックとなっていた。また板厚が 5mm と厚いために硬化に有効な 365nm の波長が大巾にカットされ、能力ダウンとなっていた。

本発明は上記の様な従来の紫外線カットフィルターの欠点を除去したものである。すなわち、紫外線硬化システムによる紫外線硬化型塗料、印刷インキ、接着剤の適用に際して障害となっていた

(4)

73% より大きくなると、イオン交換強化の相手であるアルカリ量が相対的に少なくなり、イオン交換量小となる。また溶解が困難になったりする。

N a₂O は本発明によるところの強度向上策として実施するイオン交換強化に重要な役割を果たすとともに、原料加工での成形性を大きく改善する成分である。N a₂O が多い程イオン交換強化の効率は高まるが、20% を越えるとガラス構造中の非架橋酸素イオンが増加し、ガラス硬度の低下、化学耐久性の低下を招き、また、ガラス構造の弱体化により大きな強度を有するガラスが得られなくなる。N a₂O は軟化点を著しく下げるとともに成形性を向上するため、種々の形状のフィルターを得るためにも必要であり、10% 以上の添加が必要である。

O a₂O はガラスの溶解性を良くする効果があり、5% よりその効果が顕われる。しかし、一方でアルカリイオンの移動を止める効果もあるため、イオン交換強化の効果を高めるためには15% が限度である。

(6)

MgOはガラスの加工性向上と失透傾向を低下させるが、0.0同様にアルカリイオンの移動を防げるため5%以下とする。

PbO_2 は本発明の主目的である紫外線カットに大きな役割を果たす成分である。 PbO_2 は Pb^{2+} の有色イオンとして紫外部に吸収を示し、本発明のわらいとする高圧水銀灯より発生する250~350nmの紫外線をカットするためには、その吸収端が350nm以上であることが必要であるが、 PbO_2 は0.05%よりその効果が現われ、その添加量の増大とともに吸収端は長波長側に移動する。本発明では、前述したように紫外線硬化システムとして有効な365nmの波長の紫外線は極力有効に利用したいことから、 PbO_2 の添加量は365nmの波長をカットしない量が添加量の上限となり、これは2.0%である。

Al_2O_3 、 SiO_2 については、工業的にガラスを溶解するために不可避的に混入するものであり各々0.5%以下であれば本発明フィルターの特性に

(7)

このフィルターを、160w/cmの高出力高圧水銀灯にセットし、時計用側に油性アクリレートからなる紫外線硬化型接着剤を塗布し、この上にカバーガラスとして用意した合成ホワイトサファイアをのせ、紫外線照度150mw/cm、15秒間の照射を行なったところ、接着強度はガラス固定力34%と良好でかつ、合成ホワイトサファイアは何ら着色がなく、ソーラリゼーション現象が完全に防止された。また、このフィルターは、耐熱ショック試験で温度差300℃に耐え、高圧水銀灯による局所加熱に十分耐え、従来のフィルターのような熱応力割れの発生はなかった。

実施例-2

いずれも重量%にて SiO_2 67.1%、 Na_2O 18.4%、 CaO 7.6%、 MgO 4.3%、 PbO_2 1.8%、 Al_2O_3 0.4%、 SO_2 0.4%よりなるガラスで巾30cm、長さ50cm、厚さ0.8mmの薄板フィルターを作製し、硝酸カリウム溶融塩中で400℃で4時間のイオン交換強化処理を実施した。このフィルターのカット特性は第1図

(8)

何ら影響を及ぼすものでない。むしろ Al_2O_3 については、添加により熱膨張係数を減じ抗張力、耐熱性を向上する効果もあり、この限定範囲内において、積極的に加えてもよい。

ここでイオン交換に用いるカリウム塩としては硫酸カリウムを主体に炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、重硫酸塩、あるいはこれらの混合物2~10%を添加すると強度向上に有効である。

次に実施例に基づき、本発明をさらに詳説する。

実施例-1

いずれも重量%にて、 SiO_2 72.39%、 Na_2O 1.18%、 CaO 10.9%、 PbO_2 0.08%、 MgO 4.4%、 Al_2O_3 0.2%、 SO_2 0.23%よりなるガラスで巾30cm×長さ50cm、厚み1.5mmの薄板フィルターを作製し、硝酸カリウム溶融塩中で400℃×4時間のイオン交換強化処理を実施した。このフィルターのカット特性は第1図に示すように、厚みは1.5mmと極めて薄いために、365nmのカット量は10φ位にまで低下し、吸収端は315nmであった。

(8)

Dで示すように365nmの透過率はガラスの限界である92%まで上昇し、吸収端は330nmであった。次にこれを従来、光硬化性にはすぐれるか黄変に問題のあったラナターゼ型チタン白顔料を含む紫外線硬化型塗料を黄銅板上に塗装し、これに160w/cmの高出力、高圧水銀灯の下に、本発明フィルターを介して、紫外線照度250mw/cm、照射時間5秒で硬化させたところ硬化膜はクロスカット試験でハガレがなく、問題となった黄変は全く認められなかった。

実施例-3

実施例-1に示した同組成のガラスを用い、第2図の断面図に示すように、紫外線硬化システムにおける冷却システムであるランプ水冷管を作製した。これは従来石英ガラスで製作され、非常に高価なものであったが、本発明フィルターはその成分がすぐれた加工性を有することからパイプ状加工が容易であり、肉厚2mmの中空パイプを作製し、中空部に冷却水を通すことにより、冷却とともに有害な紫外線のカットも可能となった。

00

第2図において、1は紫外線発生高圧水銀灯、2は冷却水、3は本発明による冷却管、兼、紫外線カットフィルターである。

以上、述べたように本発明によれば、紫外線硬化システムとして有益な365nmの高圧水銀灯発生紫外線のロスを防ぎ、かつ、有害な250～350nmの紫外線を大巾にカットすることにより、紫外線硬化の適用範囲を大巾に拡大するものであり、また形状も自由に加工できることから、水冷式の硬化システムにも冷却管及びフィルターの両方を兼ねそなえ、かつ、従来のフィルターの欠点であった耐熱強度をイオン交換強化により大巾に改善した極めて有用なものである。

一の吸収特性

第2図 紫外線硬化システムにおける水冷システムの断面図

- 1 …… 高圧水銀灯
2 …… 冷却水
3 …… 本発明による冷却管、兼紫外線カットフィルター

以 上

出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 巖 上 務

4. 図面の簡単な説明

第1図A：高圧水銀灯の紫外線発生波長分布

B：従来のフィルターの吸収特性

C：本発明の実施例-1によるフィルタ

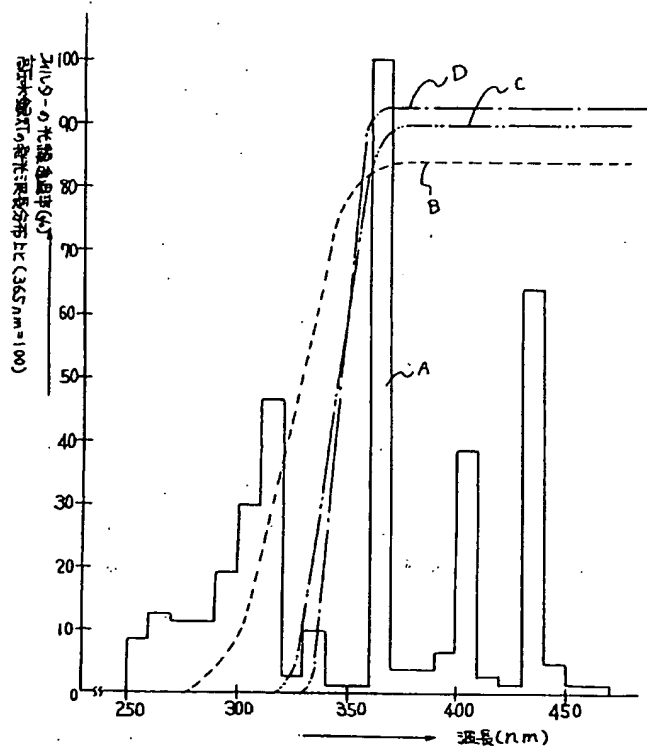
一の吸収特性

D：本発明の実施例-2によるフィルタ

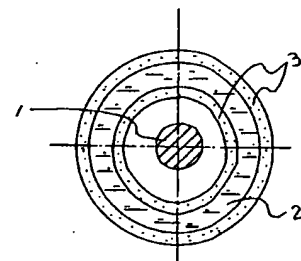
01

02

オ 1 図



オ 2 図



手 続 補 正 書 (方 式)

手 続 補 正 書

昭和 57 年 2 月 24 日

特許庁長官 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和 5 年 特 許 願 第 149027 号

2. 発 明 の 名 称

紫 外 線 カ ッ ト フ ィ ル タ ー

3. 補正をする者

事件との関係

出願人
東京都中央区銀座4丁目5番4号
(236)株式会社 藤 田 精 工 会

4. 代 理 人

代表取締役 中 村 恒 也
東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号
(4664) 弁 理 士 最 上 務
連絡先 563-2111 内線 223-5 担当 長谷川

5. 補正命令の日付

昭和 57 年 1 月 26 日

6. 補正の対象

明細書(図面の簡単な説明の欄)

7. 補正の内容

別紙の通り

1. 1 1 頁下から 5 行

「第 1 図 A … 高圧水銀灯の紫外線発生波分布」

とあるを

「第 1 図 … 本発明のフィルター特性を示す分
光特性図、A … 高圧水銀灯の紫外線発生波分布」
に補正する。

以 上

代理人 最 上 務